

DI

XP-002105853

- 1/1 - (C) WPI / DERWENT
AN - 94-032177 04!
AP - JP920149770 920610
PR - JP920149770 920610
TI - Prodn. of composite film, used in paper making mill -
comprises forming ceramic spray coating layer on
metallic substrate, conducting metallic coating through
pinholes, etc. providing film with improved
adhesiveness etc.
W - PRODUCE COMPOSITE FILM PAPER MILL COMPRISE FORMING
CERAMIC SPRAY COATING LAYER METALLIC SUBSTRATE
CONDUCTING METALLIC COATING THROUGH PINHOLE FILM
IMPROVE ADHESIVE
PA - (MITO) MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD
PN - ~~JP5339748 A~~ 931221 DW9404 C23C28/00 004pp
ORD - 1993-12-21
IC - C23C4/10 ; C23C28/00 ; C25D5/26
FS - CPI
DC - F09 L02 M14
AB - J05339748 Prodn. comprises forming the ceramic spray
coating layer on the metallic substrate; conducting
metallic coating through the pinholes on the ceramic
coating layer onto the metallic substrate; further
forming another ceramic spray coating layer. The
coating procedure is pref. repeated for necessary
cycles. The pinhole opening rate is pref. set to be
larger in the initial coating layer than that of the
succeeding layer.
- USE/ADVANTAGE - The method is applied to form spray
layers on a ceramic spray roll of high de-watering for
paper making mill. the prepd. composite film shows an
improved adhesiveness and toughness, anti-impact
property while keeping a high corrosion resistance even
after abrasion.
- In an example, a carbon steel shell was coated with a
plasma spray layer ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$) (20 microns),
~~followed by electrocoating of Ni layer. Then the shell~~
was coated with a spray layer ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$) (20
micron) to obtain the composite film. The prod. was
tested by dipping it into a white liquor of paper
making plant for 100 hrs. No rust was observed. (Dwg. 0/4)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-339748

(43) 公開日 平成5年(1993)12月21日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 28/00	B			
		4/10		
C 2 5 D 5/26	A			

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-149770

(22) 出願日 平成4年(1992)6月10日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 出羽 昭夫

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 新田 正寛

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 青木 将一

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

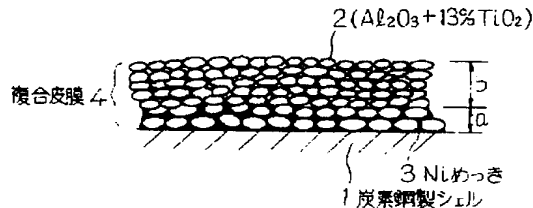
(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 複合皮膜の製造方法

(37) 【要約】

【目的】 金属材料の表面に複合皮膜を形成する方法に関する。

【構成】 ①金属材料の表面にセラミックス溶射層を形成させた後、該ピンホールを介して金属材料表面に達する金属めっきを施工し、その後更にセラミックス溶射層を形成する複合皮膜の製造方法、②上記①記載の方法に続いて金属めっきとセラミックス溶射を任意数繰り返し施しする複合皮膜の製造方法、③初層のセラミックス溶射層の気孔度をその上に形成するセラミックス溶射層のそれより大きくする上記①又は②の複合皮膜の製造方法及び④セラミックス溶射後、金属めっきする前に該溶射層の気孔度を調べ、気孔度が一定となるよう該溶射層厚さを調節しながら複合皮膜を形成する上記①～③いずれかの複合皮膜の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属材料の表面にセラミックス溶射層を形成させた後、該ピンホールを介して金属材料表面に達する金属めっきを施工し、その後更にセラミックス溶射層を形成することを特徴とする複合皮膜の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の方法に続いて金属めっきとセラミックス溶射を任意数繰り返し施工することを特徴とする複合皮膜の製造方法。

【請求項3】 初層のセラミックス溶射層の気孔度をその上に形成するセラミックス溶射層のそれより大きくする10 ことを特徴とする請求項1又は請求項2記載の複合皮膜の製造方法。

【請求項4】 セラミックス溶射後、金属めっきする前に該溶射層の気孔度を調べ、気孔度が目標以上となるよう該溶射層厚さを調節しながら複合皮膜を形成することを特徴とする請求項1～請求項3いずれかに記載の複合皮膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は金属材料の表面に複合皮膜を形成する方法に関し、例えば抄紙機用セラミックス溶射型プレスロールの溶射層の形成に有利に適用しうる同方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 図1は抄紙機のプレスロールにセラミックス溶射を施した例で、図4の(a)は全体の断面図である。1、1'は金属製のシエルでその上にセラミックス溶射層2及び封孔処理のためのめっき層3が存在する。4は軸及びヘッドでシエル1、1'とは溶接などで取り付けられている。図4の(b)、(c)は図4の(a)A部の拡大図である。

【0003】 図4の(b)の場合、表面積はセラミックス溶射2のみであるため、シエル1'は高価なステンレス鋼になっている。またセラミックス溶射層2とシエル1'の接着は極く僅かな冶金学的接合と機械的作用のみによっているため接合強度が低く高い線圧や温度サイクルが作用した場合剥離が生じていた。

【0004】 一方、図4の(c)の場合は特開平3～277779号公報に示された方法と同様なプロセス、すなわちセラミックス溶射2の後、電解めっきにより封孔40 処理が行なわれているため優れた耐食性を有していた。このため、シエル1は炭素鋼の使用が可能であった。しかし寸法精度を出すため、あるいは表面粗さを改善するため表面を研磨した後、または使用中セラミックス溶射層が摩耗した後では、めっき時表面に開口していなかった孔が開孔し、ここからシエル1の表面に腐食液が浸入、シエル1を腐食させ、剥離などのトラブルが発生していた。これはもともと溶射層に存在する孔が全て表面に開口していないためと推定される。なお、このためかセラミックス溶射とめっきを併用した場合においても密

着性の向上はわずかであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 セラミックス溶射層とシエルの密着性を十分に向上するためにはシエル表面にできるだけ多くの面積にわたってめっき層を形成する必要がある。また、研磨や摩耗によって封孔処理されていない孔が開孔し耐食性が低下することを防止するためにはめっきで封孔処理された層が研磨あるいは摩耗によって除去されないようにする必要がある。

【0006】 本発明は上記要望に応じ、従来技術におけるような不具合のない複合皮膜が形成される複合皮膜の製造方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は

(1) 金属材料の表面にセラミックス溶射層を形成させた後、該ピンホールを介して金属材料表面に達する金属めっきを施工し、その後更にセラミックス溶射層を形成することを特徴とする複合皮膜の製造方法、

【0008】 (2) 上記(1)記載の方法に続いて金属めっきとセラミックス溶射を任意数繰り返し施工することを特徴とする複合皮膜の製造方法、

【0009】 (3) 初層のセラミックス溶射層の気孔度をその上に形成するセラミックス溶射層のそれより大きくすることを特徴とする上記(1)又は(2)記載の複合皮膜の製造方法、

【0010】 (4) セラミックス溶射後、金属めっきする前に該溶射層の気孔度を調べ、気孔度が目標以上となるよう該溶射層厚さを調節しながら複合皮膜を形成することを特徴とする上記(1)～(3)いずれかに記載の複合皮膜の製造方法である。

【0011】 すなわち、本発明の第一は、セラミックス溶射とシエル界面にできるだけめっきが入ってゆき、密着性を向上させるためにセラミックス溶射層が薄い状態でめっきを施し、引続き溶射にて研磨代、摩耗代分のセラミックス溶射層を形成するものであり、これにより優れた耐食性と共に高い密着力を得ることができる。

【0012】 また、本発明の第二は上記第一の方法より耐食性のさらなる向上あるいは膜の強度向上を計るためにセラミックス溶射とシエル界面だけではなく、第一の方法を施工後、めっきとセラミックス溶射を繰り返すものであり、この場合、膜の熱伝導率の向上も期待できる。

【0013】 また、本発明の第三は上記第一又は第二の方法を行なうに当たって、シエル表面とセラミックス溶射層の密着性をできるだけ大きくする方法であって、初層のセラミックス溶射層の気孔度を大きくしてめっき層の部分を増くようにするものであり、めっき後、さらに溶射されるセラミックス溶射層の気孔度は小さくして耐摩耗性が高くなるように緻密なものとする方法である。

【0014】また、さらに本発明の第四は皮膜の密着性を上げるため、あるいは溶射、めっき複合層の気孔度を少なくして耐食性、耐摩耗性及び靱性を上げるため、めっき面に表面からシエル表面あるいは先にめっきされた面に達する気孔度が目標（例えば50%）以上になるように溶射層厚さを調節しながら複合皮膜を製造する方法である。

【0015】

【作用】シエルと溶射層の密着性を向上させるためには、シエルと溶射粒子の隙間をできるだけ多くめっきでうめることが望ましいが、溶射層が厚くなるとめっき液が浸入できるように表面に開口した隙間あるいは孔の数が少なくなる。この結果、界面でのめっき面積が小さくなると共に密着力も低下する。このような状態を模式的に示したのが図3である。本発明の効果を引き出すためには必要な b 、 b' （めっきによる密着力の増加分）が得られる溶射膜厚以内でめっきをすることが必要である。なおこのような最適膜厚は溶射条件によって異なるため各々の条件ごとに選定する必要がある。図3で実線は気孔少の膜であり、破線は気孔多の溶射層の場合であり、密着力は同じ膜厚な気孔多の方が大である。但し溶射のみの密着力は気孔多の方が小さくなる。すなわち、適正な膜厚が設定できれば界面側に気孔の多い溶射層を配し、めっき後気孔の少ない溶射層を配することにより密着性も耐摩耗性も優れた皮膜を形成することができる。

【0016】以上のほか本発明の方法ではめっきする溶射層の気孔が十分にシエル表面あるいは前のめっき部に到達し有効に密着力向上に寄与できるかどうかをチェックすることができる。すなわち、溶射層に電解液を注入して電気抵抗を計るとか通気度を測定し溶射層の気孔度（特に溶射層を貫通したもの）をチェックし、もし目標の値に達しない場合には溶射層厚さを薄くして目標の気孔度になったことを確認後めっきすることにより良好な密着力を得ることができる。

【0017】

【実施例】

（実施例1）図1の炭素鋼製シエル1の上にプラズマ溶射により（ $Al_2O_3 + 13\%TiO_2$ ）溶射膜2を20 μm （厚さ a ）を形成後、電気めっき法によりNiめっき3を施した。更に引続き、200 μm （厚さ b ）の（ $Al_2O_3 + 13\%TiO_2$ ）を溶射後、複合皮膜4を得、抄紙白水中での浸漬試験及び密着性の試験をした。また、一方（ $Al_2O_3 + 13\%TiO_2$ ）を220 μm 溶射後、Niめっきしたものを得、これら両者を比較した結果、白水中での浸漬試験では100時間後においても両方とも錆の発生はなかったが、これら両者のものを20 μm 研摩して200 μm の膜厚になったものは、前者では100時間においても錆の発生はなかったのに対し後者のものは30時間で錆の発生をみた。また

密着力は前者の方が後者の3倍以上であった。

【0018】以上のように、従来の方法で得られたものは溶射のまゝで使う以外は実用が難しいのに対し、本発明の方法で得られたものは研摩の必要なものにも適用が可能であった。すなわち、従来の方法で得られたものは研摩後では殆んど摩耗代がないのに対し、本発明の方法で得られたものはなお200 μm 程度が残っており、寿命比にすると数百倍以上が期待できる。

【0019】（実施例2）実施例1において、Niの電気めっきに代えて（Ni-P）の無電解めっきを採用したが、実施例1と同様の効果が得られた。

【0020】（実施例3）図2に示すように炭素鋼製シエル1の上にプラズマ溶射により（ $Al_2O_3 + 13\%TiO_2$ ）2を20 μm （厚さ a_1 ）と電気めっき法によるNiめっき3を交互に実施し、（夫々の厚さ $a_2 \cdots a_n$ ）220 μm の複合皮膜5を形成した。これと（ $Al_2O_3 + 13\%TiO_2$ ）溶射膜220 μm を形成後、Niめっきを施した複合皮膜を比較したところ複合皮膜の熱抵抗は前者の場合、後者の1/2以下となった。なお耐食性、密着力については実施例1と同様であった。

【0021】（実施例4）炭素鋼製シエルの上に10 μm のWC-COの溶射膜を形成後、無電解めっき法によりNi-Pのめっきを実施し、その後100 μm のWC-COの溶射膜を形成した。一方、比較材として110 μm のWC-CO溶射膜を形成後同様に無電解めっき法によりNi-Pのめっきを施したものを製作した。

【0022】上記2種類の密着性及び耐食性（水浸漬テスト）を比較した結果、耐食性については差はみられなかったが、密着性は本発明のものが後者の1.4倍以上となった。

【0023】（実施例5）実施例1の溶射層の表面に、幅150 μm 、深さ100 μm 、ピッチ250 μm の溝をスパイラル状に加工後、紙離れ改善のため樹脂を溝部に封入したプレスロールを試作したところ、本発明のものでは1000時間後の使用においても錆の発生はなかったのに対して溶射完了後めっきをしたものに同じ処理したものは50時間後に錆の発生がみられた。

【0024】（実施例6）実施例1においてシエル表面に施工する溶射層の気孔度を約2倍にしてめっき後、以下同様の方法によって膜を形成後、皮膜の密着力を比較したところ、この実施例で得られた複合皮膜は本発明の実施例1のものに比し1.4~2.4倍の密着力が得られた。

【0025】（実施例7）実施例6において、めっき前の溶射層の厚さを20 μm 一定とするのではなく、食塩水を含浸せしめろ紙を溶射層表面に押し付け交流2Vの電圧をかけ流れる電流でもって定義した気孔度が2倍となるよう膜厚をコントロールしてめっきしたところ、密着力は実施例1の1.9~2.4倍となり実施例6に比

(4)

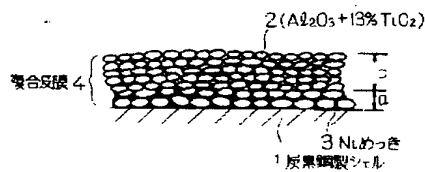
特開平5-339748

5

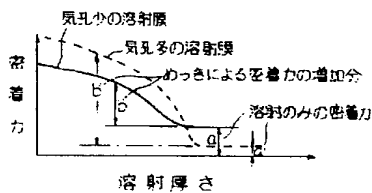
しバラツキが小で平均密着力の向上した複合皮膜が得られた。

【0026】すなわち、密着力をある一定値以上に確保するためには金属表面に達する溶射層のピンホール数を目標値以上にすることが必要である。金属表面に達するピンホール数は溶射層の厚さを厚くなると少なくなるが、溶射層厚と金属表面に達するピンホール数は必ずしも比例しないので各溶射条件ごとにピンホール数を求める必要がある。この実施例の場合、上記の手段でピンホール数を測定し、金属表面に達するピンホール数が2倍となるように溶射層の厚さを初期の70%にすることによって得られた値である。

【図1】



【図3】



6

【0027】

【発明の効果】本発明により、密着性が向上し、研磨あるいは摩耗しても耐食性の低下せず、靱性、衝撃抵抗の優れた複合皮膜が得られる。また、溶射層にレーザ彫刻などにより溝加工が可能（加工しても耐食性の低下がない）であるため、高離水性プレスロールへの適用可能な複合皮膜が提供される。

【図面の簡単な説明】

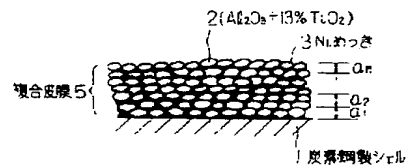
【図1】本発明の一実施例の説明図。

【図2】本発明の他の実施例の説明図。

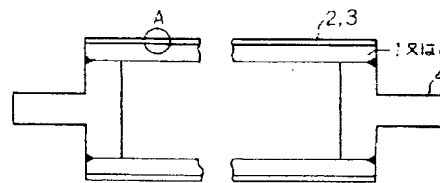
【図3】溶射層膜厚と密着力の関係を示す模式図。

【図4】従来の複合皮膜の説明図。

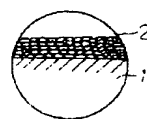
【図2】



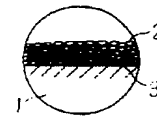
【図4】



(a)



(b)



(c)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to this method of applying in favor of formation of the thermal-spraying layer of the ceramic thermal-spraying type press roll for paper machines, concerning the method of forming a compound coat on the surface of a metallic material.

[0002]

[Description of the Prior Art] Drawing 1 is the example which performed ceramic thermal spraying to the press roll of a paper machine, and (a) of drawing 4 is the whole cross section. As for 1 and 1', the plating layer 3 for the ceramic thermal-spraying layer 2 and sealing exists on it by metal shell. 4 is attached by welding etc. with shell 1 and 1' with the shaft and the head. (b) of drawing 4 and (c) are the enlarged views of the (a) A section of drawing 4.

[0003] In (b) of drawing 4, a surface area is accepted ceramic thermal-spraying 2, it comes out of it, and, for a certain reason, shell 1' has become expensive stainless steel. moreover, adhesion of the ceramic thermal-spraying layer 2 and shell 1' -- **** -- since it was based only on few metallurgical junction and mechanical works, when a linear pressure and a temperature cycle with it acted, ablation had arisen [a low bonding strength and] [high]

[0004] On the other hand, in (c) of drawing 4, it had the corrosion resistance which was excellent since sealing was performed by electrolysis plating after the same process 2 as the method shown in the publication number 3 - the No. 277779 official report, i.e., ceramic thermal spraying. For this reason, use of carbon steel was possible for shell 1. However, in order to take out a dimensional accuracy, or in order to improve surface roughness, after polishing a front face, or after wearing a ceramic thermal-spraying layer out during use, the hole which had not carried out opening to a front face at the time of plating carried out opening, the etching fluid made the front face of shell 1 corrode permeation and shell 1 from here, and troubles, such as ablation, had occurred. This is presumed because all the holes that exist in a thermal-spraying layer from the first have not carried out opening to a front face. In addition, when ceramic thermal spraying and plating were used together probably for this reason, the improvement in adhesion was slight.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to fully improve the adhesion of a ceramic thermal-spraying layer and shell, it is necessary to form a plating layer in a shell front face covering as much area as possible. Moreover, in order to prevent that the hole by which sealing is not carried out carries out opening, and corrosion resistance falls by polishing or wear, the layer by which sealing was carried out with plating needs to be made not to be removed by polishing or wear.

[0006] this invention tends to offer the manufacture method of a compound coat that a compound coat without fault [as / in the conventional technology] is formed, according to the above-mentioned request.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention is the manufacture method of the compound coat

characterized by constructing the metal plating which arrives at a metallic-material front face through this pinhole after making a ceramic thermal-spraying layer form in the front face of (1) metallic material, and forming a ceramic thermal-spraying layer further after that, and [0008]. (2) The manufacture method of the compound coat characterized by carrying out arbitrary number repeat construction of metal plating and the ceramic thermal spraying following the method of the above-mentioned (1) publication, [0009] (3) The manufacture method of a compound coat the above (1) characterized by making it larger than that of the ceramic thermal-spraying layer which forms the degree of pore of the ceramic thermal-spraying layer of a root pass on it, or given in (2), [0010] (4) above-mentioned the (1) -(3) characterized by forming a compound coat, adjusting this thermal-spraying layer thickness after ceramic thermal spraying so that the degree of pore of this thermal-spraying layer may be investigated and the degree of pore may become beyond a target before carrying out metal plating --) -- it is the manufacture method of a compound coat given in either

[0011] That is, in order for plating to go into ceramic thermal spraying and a shell interface as much as possible and to raise adhesion the first of this invention, the high adhesion force can be acquired in the state where a ceramic thermal-spraying layer is thin, with the corrosion resistance which forms the ceramic thermal-spraying layer for polishing cost and a wear allowance in thermal spraying succeedingly, and was [being ***** and] excellent by this in plating.

[0012] Moreover, the second of this invention repeats plating and ceramic thermal spraying after constructing ceramic thermal spraying and not only a shell interface but a primary method, in order to measure the further corrosion resistance improvement or the improvement in on the strength of a film from the above-mentioned primary method, and it can also expect improvement in membranous thermal conductivity in this case.

[0013] Moreover, it is the method of enlarging adhesion of a shell front face and a ceramic thermal-spraying layer as much as possible, in case the third of this invention performs the above-mentioned first or the second method, and is the method which enlarges the degree of pore of the ceramic thermal-spraying layer of a root pass, is made to make [many] the portion of a plating layer, and is made precise after plating so that the degree of pore of the ceramic thermal-spraying layer by which thermal spraying is carried out further may be made small and abrasion resistance may become high.

[0014] Furthermore, it is the way the degree of pore which reaches a plating side from a front face in a shell front face or the field galvanized previously manufactures a compound coat while adjusting thermal-spraying layer thickness so that it may become beyond a target (for example, 50%) in order to raise the adhesion of the fourth coat of this invention, or in order to lessen the degree of pore of thermal spraying and a plating compound layer and to raise corrosion resistance, abrasion resistance, and toughness.

[0015]

[Function] Although it is desirable to fill up as many crevices between shell and a spray particle as possible with plating in order to raise the adhesion of shell and a thermal-spraying layer, if a thermal-spraying layer becomes thick, the number of the crevice which carried out opening to the front face so that plating liquid could permeate, or holes will decrease. Consequently, while the plating area in an interface becomes small, the adhesion force also declines. Drawing 3 showed such a state typically. Book In addition, since such optimal thickness changes with spray condition, it is necessary to select it for every conditions. A solid line is the film of ***** in drawing 3 , a dashed line is the case of the thermal-spraying layer of ***** , and the direction of the thickness ***** with the same adhesion force is size. However, as for the adhesion force of only thermal spraying, the direction of ***** becomes small. That is, the coat which was excellent also in adhesion and abrasion resistance can be formed by allotting a thermal-spraying layer with much pore to an interface side, if proper thickness can be set up, and allotting a thermal-spraying layer with little plating backward pore.

[0016] By the method of this invention besides above, it can be confirmed whether the pore of the thermal-spraying layer to galvanize fully reaches a shell front face or the front plating section, and can contribute to the improvement in the adhesion force effectively. That is, the electrolytic solution is injected into a thermal-spraying layer, and electric resistance is measured, or permeability is measured,

the degree of pore of a thermal-spraying layer (what penetrated especially the thermal-spraying layer) is checked, and when not reaching a target value, the good adhesion force can be acquired by galvanizing after checking having made thermal-spraying layer thickness thin and having become the target degree of pore.

[0017]

[Example]

(Example 1) It is ***** about the nickel plating 3 in a plasma metal spray on the shell 1 made from carbon steel of drawing 1 by electroplating after forming 20 micrometers (thickness a) for the thermal-spraying (aluminum2 O3+13%TiO2) film 2. Furthermore, succeedingly, the compound coat 4 was obtained for 200 micrometers (thickness b) (aluminum2 O3+13%TiO2) after thermal spraying, and the paper-making white underwater immersion test and the examination of adhesion were carried out. Moreover, although generating of rust did not have both 100 hours after at a white underwater immersion test as a result of obtaining what carried out nickel plating after 220-micrometer thermal spraying on the other hand (aluminum2 O3+13%TiO2) and comparing these both The latter thing saw generating of rust in 30 hours to generating of rust having not had in 100 hours what polished 20 micrometers of these both things, and became 200-micrometer thickness at the former. Moreover, former one of the adhesion force was 3 or more times of the latter.

[0018] As mentioned above, what was obtained by the method of this invention to the thing with difficult practical use except using what was obtained by the conventional method by **** of thermal spraying was applicable also to the required thing of polishing. That is, in addition, about 200 micrometers remains, and if that from which what was obtained by the conventional method was obtained by the method of this invention to there being no ***** wear allowance after polishing is made into a life ratio, it can expect hundreds or more times.

[0019] (Example 2) In the example 1, although electroless plating replaced with electroplating of nickel (nickel-P) was adopted, the same effect as an example 1 was acquired.

[0020] (Example 3) As shown in drawing 2, on the shell 1 made from carbon steel, nickel plating 3 according 2 (aluminum2 O3+13%TiO2) to 20 micrometers (thickness a1) and electroplating was carried out by turns by the plasma metal spray, and the 220 (each thickness a2 an)-micrometer compound coat 5 was formed. After forming this and 220 micrometers of thermal-spraying (aluminum2 O3+13% TiO2) films, when the compound coat which performed nickel plating was compared, in the case of the former, the thermal resistance of a compound coat became 1/2 or less [of the latter]. In addition, about corrosion resistance and the adhesion force, it was the same as that of an example 1 and ****.

[0021] (Example 4) On the shell made from carbon steel, nickel-P was galvanized by the electroless-plating method after forming the thermal-spraying film of 10-micrometer WC-Co, and the thermal-spraying film of 100-micrometer WC-Co was formed after that. What galvanized nickel-P by the electroless-plating method on the other hand like the 110-micrometer WC-Co thermal-spraying film formation-back as comparison material was manufactured.

[0022] Although the difference was not seen about corrosion resistance as a result of comparing the two above-mentioned kinds of adhesion, and corrosion resistance (water immersing test), as for adhesion, the thing of this invention became 1.4 or more times of the latter.

[0023] On the front face of the thermal-spraying layer of an example 1, width of face of 150 micrometers, a depth of 100 micrometers, (Example 5) The place which made the press roll which enclosed the resin with the slot for the paper detached building improvement after processing a pitch 250micrometer slot in the shape of a spiral as an experiment, In the thing of this invention, as for the processed same thing as what carried out plating after thermal-spraying completion to there having been no generating of rust also in use 1000 hours after, generating of rust was seen 50 hours after.

[0024] (Example 6) When the degree of pore of the thermal-spraying layer constructed on a shell front face in an example 1 was doubled [about] and the adhesion force of a coat was measured after forming a film by the same method after plating and as the following, the compound coat obtained in this example was compared with the thing of the example 1 of this invention, and the adhesion force of being 1.4 to 2.4 times many as this was acquired.

[0025] In an example 6, thermal-spraying layer thickness before plating is not set constant 20 micrometers. (Example 7) The place which controlled and galvanized thickness so that the degree of pore which pushed against the thermal-spraying layer front face the filter paper into which brine was infiltrated, and had and defined the voltage of alternating current 2V by the current which applies and flows might serve as double precision, The compound coat to which the adhesion force became 1.9 to 2.4 times of an example 1, it compared with the example 6, and variation of average adhesion force improved by smallness was obtained.

[0026] That is, in order to secure the adhesion force more than a certain constant value, it is necessary to carry out the number of the pinholes of the thermal-spraying layer which reaches a surface of metal beyond desired value. Although the number of the pinholes which reach a surface of metal will decrease if it becomes thick about thermal-spraying layer thickness, since the number of the pinholes which reach thermal-spraying thickness and a surface of metal is not necessarily proportional, it needs to ask for the number of pinholes for every spray condition. It is the value acquired by making thermal-spraying layer thickness into 70% of the first stage so that the number of the pinholes which in the case of this example measure the number of pinholes with the above-mentioned means, and reach a surface of metal may serve as double precision.

[0027]

[Effect of the Invention] Adhesion improves, by this invention, even if it polishes or wears out, corrosion resistance does not fall, but the compound coat which was excellent in toughness and impact resistance is obtained. Moreover, by laser engraving etc., since recessing is possible (there is no corrosion resistance fall even if it processes it), a thermal-spraying layer is provided with the compound coat in which application to a high water-repelling nature press roll is possible.

[Translation done.]